

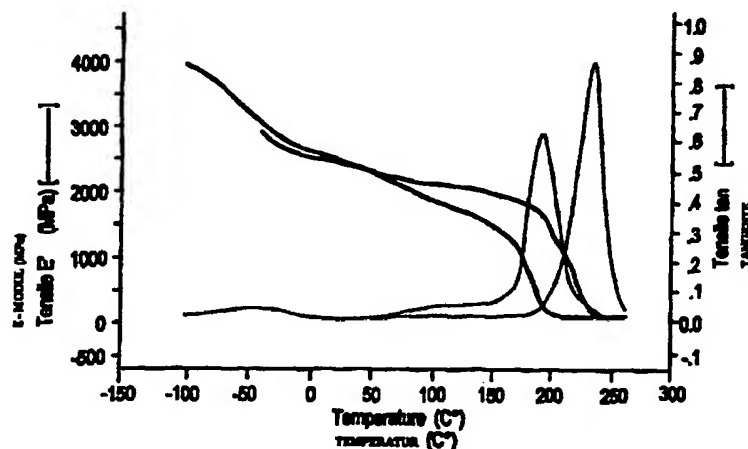
PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



<p>(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C08G 59/30, 77/14</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/25445</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 22. August 1996 (22.08.96)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE96/00152</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 1. Februar 1996 (01.02.96)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 195 04 681.1 13. Februar 1995 (13.02.95) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, D-80333 München (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HÖHN, Klaus [DE/DE]; Pater-Rupert-Mayer-Weg 5, D-82024 Taufkirchen (DE). WIPFELDER, Ernst [DE/DE]; Neumarkterstrasse 84/A, D- 81673 München (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING A SILOXANE GROUP-CONTAINING EPOXY RESIN

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES SILOXANGRUPPENHALTIGEN EPOXIDHARZES



(57) Abstract

Siloxane group-containing epoxy resin components are obtained by reacting epoxy alkoxysilanes with silanols and hydroxy group-containing silsesquioxanes. The epoxide-containing transparent condensates are siloxane mixtures which can be used directly as resin components for mixing with epoxy resins for casting resin applications.

(57) Zusammenfassung

Siloxangruppenhaltige Epoxidharzkomponenten werden durch Umsetzung von Epoxyalkoxysilanen mit Silanolen und hydroxygruppenhaltigen Silsesquioxanen erhalten. Die epoxidhaltigen transparenten Kondensate sind Siloxangemische und können direkt als Harzkomponenten zur Abmischung mit Epoxidharzen für Gießharzanwendungen eingesetzt werden.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LJ	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LX	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauritanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Beschreibung

5 Verfahren zur Herstellung eines siloxangruppenhaltigen Epoxidharzes.

10 Zur Flexibilisierung von Reaktionsharzen können Silikone bzw. Siloxane eingesetzt werden. Um einen stabilen Formstoff zu erhalten, sind solche Siloxane bevorzugt, die an der Här-
tungsreaktion des Reaktionsharzes teilnehmen und chemisch in den Formstoff eingebaut werden.

15 Zur Abmischung mit Epoxidharzen werden daher epoxidgruppenhaltige Siloxane gesucht, die mit der Epoxidgruppe über SiC-Bindungen stabil und hydrolysebeständig in einen Formstoff eingebunden werden können.

20 Epoxysilane mit über SiC-gebundenen Epoxidgruppen werden durch Hydrosilylierung von Silanwasserstoffen mit ungesättigten Epoxidverbindungen gewonnen. Unter technologisch anspruchsvollen Bedingungen können unter Wasserausschluß in einer absoluten Inertgasatmosphäre Umsetzungsprodukte erhalten werden, die in aufwendigen Reinigungsschritten aufgearbeitet und von dem erforderlichen Katalysator der Platinmetallgruppe
25 befreit werden müssen.

30 Epoxysilane können auch durch Epoxidierung ungesättigter Silanverbindungen zugänglich gemacht werden. Auch dabei handelt es sich um eine aufwendige Synthese, die zu kostengünstigen Produkten führt.

35 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein einfaches Verfahren zur Herstellung von siloxangruppenhaltigen Epoxidharzen mit über SiC-gebundenen Epoxidgruppen anzugeben, welches zu einem chemisch und thermisch stabilen Produkt mit ausreichendem Epoxidgehalt führt, das mit gängigen Epoxidhar-

zen für Gießharzanwendungen kompatibel ist und sich mit diesen zusammen aushärten läßt.

5 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren mit den Merkmalen von Anspruch 1 gelöst. Weitere Ausgestaltungen der Erfindung, eine fertige Epoxidharzformulierung und deren bevorzugte Verwendung sind weiteren Ansprüchen zu entnehmen.

10 Die siloxangruppenhaltigen Epoxidharzkomponenten werden durch Umsetzung von Epoxyalkoxysilanen mit Silanolen und hydroxygruppenhaltigen Silsesquioxanen erhalten.

15 Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich in einer einfachen Eintopfreaktion unter Normalbedingungen bezüglich Atmosphäre und Druck mit minimalem Verfahrensaufwand in kurzer Zeit durchführen. Als Produkt wird ein Gemisch verschiedener epoxidgruppenhaltiger Siloxanharze erhalten. Diese sind die Kondensationsprodukte aus einer Silanol-Alkoxykondensation, die unter Abspaltung des entsprechenden Alkylalkohols verläuft. Bei konstanten Reaktionsbedingungen läßt sich das
20 Verfahren reproduzierbar durchführen. Es können dabei transparente Öle erhalten werden.

25 Das Produkt ist mit gängigen Epoxidharzen kompatibel und läßt sich ohne weitere Reinigung oder Aufarbeitung mit diesen zu lagerstabilen Harzkomponenten in jedem Verhältnis mischen.

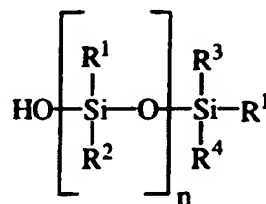
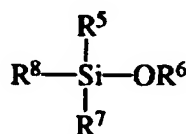
30 Die Produkte können mit vorzugsweise cycloaliphatischen Epoxiden und weiteren Harzkomponenten gemischt und ausgehärtet werden. Daraus werden transparente Formstoffe erhalten.

35 Der durch die Art und das Mengenverhältnis der Ausgangssubstanzen vorgegebene Epoxidwert der erhaltenen Epoxysiloxane ergibt ein gut vernetzungsfähiges Produkt. Dieses ist bei Raumtemperatur mehrere Monate unter nur geringem Viskositätsanstieg und nur geringer Verminderung des Epoxidwerts lagerfähig. Es zeigt eine hohe thermische und thermisch oxida-

3

tive Stabilität, die auch in dem Formstoff erhalten bleibt, der nach Härtung eines entsprechenden Gemisches mit gängigen Epoxidharzen erhalten wird.

- 5 Bei der Kondensationsreaktion wird aus der Alkoxygruppe des Epoxysilans **1**

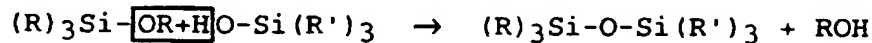


10

1**2**

und den OH-Gruppen des Silanols **2** und des Silsesquioxans unter Abspaltung des entsprechenden Alkylalkohols Si-O-Si-Bindungen geknüpft:

15



Das als Ausgangsverbindung eingesetzte Epoxyalkoxysilan **1** trägt 1 bis 3 kondensationsfähige Alkoxygruppen. Die Reste R¹ bis R⁴ stehen unabhängig voneinander für einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen, einen Arylrest oder eine OH-Gruppe, R⁵ ist ein Glycidylalkoxyalkyl, Epoxyalkyl oder ein Epoxycycloalkylrest, R⁶ steht für einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen, R⁷ und R⁸ stehen unabhängig voneinander für R⁶, OR⁶ oder einen Arylrest und n ist eine ganze Zahl mit 1 ≤ n ≤ 12.

Der Rest R⁶ ist vorzugsweise ein Methylrest, da die Reaktivität der bei der Kondensation abzuspaltenden Gruppe mit zunehmender Kettenlänge des Alkylrestes abnimmt. Wegen der Unbedenklichkeit des abgespaltenen Ethylalkohols kann als Alkylgruppe R⁶ auch Ethyl bevorzugt sein.

Aufgrund der einfacheren Verfügbarkeit sind monomere Epoxyalkoxysilane 1 bevorzugt, doch ist die Reaktion prinzipiell auch mit entsprechenden längerkettigen Alkoxysiloxanen möglich.

5

Einfacher verfügbar und preisgünstiger sind Silanole 2, die OH-Gruppen in α -Stellung, α - und ω -Stellung oder in der Kette als reaktive Gruppen aufweisen. Die über SiC gebundene weiteren organischen Gruppen R1 bis R4 sind bezüglich ihrer Auswahl unkritisch. In Abhängigkeit von den übrigen Resten kann sich jedoch mit zunehmender Kettenlänge bzw. größerem n eine zunehmende Unverträglichkeit der Kondensationsprodukte gegenüber Epoxidharzen ergeben, die deren spätere gewünschte Verwendung als Harzkomponente in Abmischung mit eben diesen Epoxidharzen erschweren oder unmöglich machen kann.

15

Der epoxidgruppenhaltige Rest R5 der Ausgangsverbindung 1 ist über ein C-Atom an Silizium gebunden und ist ansonsten frei auswählbar. Je nach Verfügbarkeit des entsprechenden Epoxyalkoxysilans kann R2 eine Glycidylalkyl-, eine Epoxyalkyl-, Epoxyaryl-, eine Epoxyaryllalkyl, oder eine Epoxycycloalkylgruppe sein. Leicht verfügbar sind die entsprechenden Glycidylalkoxyverbindungen, die durch Umsetzung entsprechend reaktiver Verbindungen mit Epichlorhydrin erhalten werden.

20

25

Je nach Reaktivität der Ausgangsstoffe, welche elektronisch und sterisch gehindert sein können, kann zur Unterstützung der Umsetzung ein Kondensationskatalysator erforderlich sein. Im Hinblick auf die Umsetzung selbst ergeben sich für den Katalysator keine Einschränkungen, so daß ein beliebiger Kondensationskatalysator geeignet ist. Unter Berücksichtigung der bevorzugten bzw. beabsichtigten Verwendung des Produkts als Harzkomponente für Reaktionsharze wird jedoch der Katalysator so ausgewählt, daß die Epoxidgruppe bei der Kondensation möglichst erhalten bleibt. Ein diesbezüglich idealer Katalysator reagiert daher weder ausgesprochen basisch noch

30

35

ausgesprochen sauer, im Idealfall neutral. Bevorzugte Katalysatoren sind von den Alkylestern der Titansäure $\text{Ti}(\text{OH})_4$ abgeleitet oder haben Zinn als Zentralatom.

5 Die Umsetzung der Ausgangsstoffe kann in geeigneten Lösungsmitteln erfolgen, beispielsweise in Alkoholen, Ethern, aromatischen Kohlenwasserstoffen oder dergleichen. Vorzugsweise wird die Umsetzung ohne Lösungsmittel als Bulkreaktion durchgeführt.

10

Die Umsetzung kann in einem offenen Reaktionsgefäß erfolgen und wird bei erhöhten Temperaturen durchgeführt. Bevorzugte Umsetzungstemperaturen liegen zwischen 80 und 150°C. Vorzugsweise werden dabei flüchtige Reaktionsprodukte ausgetrieben, 15 beispielsweise unter Überleiten eines trockenen Inertgases (zum Beispiel Stickstoff) in das Reaktionsgemisch.

20

Die Zusammensetzung des Produkts ist von den Reaktionsbedingungen abhängig, insbesondere von der Stöchiometrie des Ansatzes, der Reaktionstemperatur und dem Katalysator. Ein stöchiometrischer Ansatz der Ausgangsstoffe ist so ausgelegt, daß pro abspaltbarer Alkoxy-Gruppe beim Epoxysilan 1 insgesamt eine OH-Gruppe bei Silanol 2 und Silsesquioxan zur Verfügung steht.

25

Das Produkt ist ein zumeist farbloses transparentes Öl, welches mit gängigen Reaktionsharzen in jedem Mischungsverhältnis abgemischt werden kann. Mit aromatischen Glycidylethern, insbesondere auf der Basis von Bisphenol-A und -F, mit entsprechenden Glycidylestern, cycloaliphatischen Epoxiden, oder beliebigen anderen, beispielsweise durch Epoxidierung ungesättigter Verbindungen erhaltenen Epoxiden können neue Reaktionsharzmischungen erhalten werden, die mehrere Monate lagerstabil sind. Durch Erhitzen der Reaktionsharzmischungen in einem angelegten Vakuum kann die Lagerstabilität der Reaktionsharzmischung mit dem neuen Epoxysiloxan gesteigert werden. 35

Die auch zum Härungsprozeß des Reaktionsharzes kompatiblen Epoxysiloxane ergeben in den entsprechenden Reaktionsharzmischungen transparente Formstoffe, deren Glasübergangstemperatur im Vergleich zu anderen siloxanhaltigen Formstoffen ungewöhnlich hoch ist. Mit der siloxanhaltigen Reaktionsharzmischung wird eine nur geringfügige Absenkung der Glasübergangstemperatur des Formstoffs gegenüber dem reinen Epoxidharz beobachtet. Im Formstoff bleibt die thermische und thermisch-oxidative Stabilität der Silsesquioxane erhalten. Dies wird auf deren chemische Einbindung zurückgeführt, die siloxanreiche Domänen mit Nanostruktur ergibt.

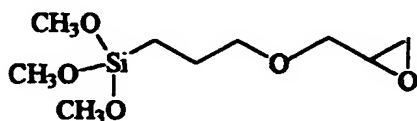
Im allgemeinen zeigen die erfindungsgemäßen epoxidgruppenhaltigen Siloxankondensate gegenüber den herkömmlich hergestellten Epoxysiloxanen verbesserte Kompatibilität mit den Bestandteilen von Epoxidformulierungen. Das reaktive Verhalten der Epoxidharzformulierungen wird durch Zumischung der erfindungsgemäßen Epoxysiloxane nicht beeinträchtigt. Im allgemeinen wird die Reaktivität erhöht. Bei den cycloaliphatischen Epoxiden wird die Anspringtemperatur um bis zu 20°C abgesenkt, so daß in diesen Fällen unter milderer Bedingungen ausgehärtet werden kann. Alle Komponenten sind ineinander löslich wobei die Viskositäten in weiten Grenzen eingestellt werden können. Es können nieder- und mittelviskose Harze erhalten werden, die für Gießharzanwendungen besonders geeignet sind. Gegenüber Epoxysiloxanen, die durch Hydrosilylierung erhalten werden, ergibt sich der weitere Vorteil einer stark vereinfachten und kostengünstigen Herstellung unterschiedlicher Epoxysilane. Von großem Vorteil ist insbesondere die direkte Verwendbarkeit des Produktes als Harzkomponente ohne daß weitere Aufbereitungsschritte notwendig sind. Hydrosilylierte Epoxysiloxane sind zudem weder klar, noch transparent oder farbstabil.

Im folgenden wird die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels und der dazugehörigen Figur näher beschrieben.

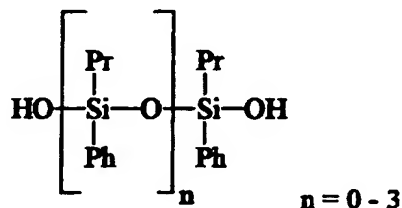
Die Figur zeigt die thermomechanischen Eigenschaften eines erfindungsgemäßen Gießharzformstoffes anhand von Meßkurven.

5 Ausführungsbeispiel:

Als Alkoxysilan 1 wird das bereits als Haftvermittler für Epoxidharze bekannte 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan (GPT) hergenommen. Als Silanol 2 wird ein im Handel erhältliches α ,
 10 ω Polyphenylpropylsilandiol mit einem Hydroxygruppengehalt von 3,5 - 5,5% (SY308, Fa. Wacker) ausgewählt.



1

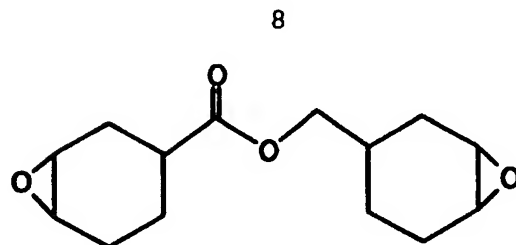


2

15 Das 3-dimensional, polyedrisch aufgebaute Silsesquioxan (PPSS, Fa. ABCR-Chemie) ist mit Phenyl- und Propylgruppen (30% Propylgruppen) substituiert, besitzt ein Molgewicht M_R von 1.600 g/mol und einen Hydroxygruppengehalt von 4%. Als
 20 Kondensationskatalysator dient Tetraisopropylorthotitanat (IPT, Fa. Hüls).

Es werden equimolare Mengen Methoxy- und Silanol-Funktionen bei 120°C innerhalb von 4 Stunden im Stickstoffstrom zur Re-
 25 aktion gebracht. Dazu werden 10,0 g GPT, 38,3 g SY308 und 10,2 g PPSS sowohl mit 0,3 g IPT als auch ohne Katalysator miteinander umgesetzt. Flüchtige Reaktionsprodukte werden im Stickstoffstrom ausgetrieben und später im Vakuum entfernt.

30 Es werden transparente hochviskose Produkte erhalten. Zur besseren Handhabung werden sie mit einem cycloaliphatischen Epoxid (CY 179, Fa. Ciba-Geigy) im Verhältnis 1:1 verdünnt.

CY 179

- Nach der Abmischung mit CY 179 wird ein Epoxidharz erhalten,
 5 das sich in für Epoxidharze bekannter Weise sauer oder neu-
 tral härten läßt. Im Ausführungsbeispiel wird für eine ge-
 brauchsfertige Formulierung das Epoxidharz mit Hexahydro-
 phthalsäureanhydrid (HT907, Fa. Ciba-Geigy) und 2,4-Ethylimi-
 dazol (EMI) als Beschleuniger vermischt. Dazu werden 10,0 g
 10 Epoxidharz, 5,4 g HT907 und 0,3 g EMI bei Raumtemperatur ho-
 mogenisiert und unter Rühren bei ca. 100 hPa innerhalb von 20
 Minuten entgast. Die Härtung erfolgt dreistufig: 1 h bei
 120°C, 5 h bei 150°C und 1 h bei 170°C.
- 15 Die wichtigsten Eigenschaften der Epoxidharze sind Tabelle 1
 zu entnehmen.

Tabelle 1

	Epoxidharz mit Epoxysilan mit IPT	Epoxidharz mit Epoxysilan ohne IPT
Epoxidwert		
EEW (mol/100g)	0,370	0,390
nach 1 Monat bei RT	0,301	0,389
Viskosität η bei 60°C (mPas)	1050	280
nach 3 Monaten bei RT	16000	480
nach 9 Monaten bei RT		1100
Aussehen	transparent	transparent

Wichtig ist, daß der Epoxidgehalt auch nach Monaten noch nahezu unverändert ist, und daß die Viskositäten in einem Bereich liegen, der für Gießharzanwendungen geeignet ist.

- 5 Die Reaktivität der Formulierungen mit CY 179 wurde anhand von DSC Spektren (DSC 2, Perkin-Elmer) zwischen 320K und 570K bei einer Heizrate von 5 und 10 K/min ermittelt.

- 10 Tabelle 2 gibt Auskunft über die erhaltenen Meßwerte. Ein Vergleichsversuch wird mit einer siloxanfreien Formulierung auf der Basis von CY 179 durchgeführt.

Tabelle 2:

	Formulierung mit IPT	Formulierung ohne IPT	Vergleichsversuch mit "reinem" CY 179
$\eta_0(60^\circ\text{C})$ [mPas]	800	220	40
$2 \eta_0(60^\circ\text{C})$ [min]	17	17	35
DSC T_{Onset} [$^\circ\text{C}$]	116	123	157
T_{min} [$^\circ\text{C}$]	153	158	181
ΔH_R -J/g	294	313	384
Restreaktion	nein	nein	2,6 %
DSC Glas-Temp. TG [$^\circ\text{C}$]	183	nicht aufgelöst	nicht aufgelöst

15

Es zeigt sich, daß die Reaktivität der siloxanhaltigen Formulierungen gegenüber dem Vergleichsversuch ansteigt, die Gebrauchsdauer verkürzt wird und die Onset-Temperaturen herabgesetzt werden. Gleichzeitig nimmt die Reaktionswärme ab.

20

Die wie angegeben gehärteten Formstoffe werden auf ihre dynamisch mechanischen Eigenschaften untersucht. Es wird ein

DMTA-Gerät (Fa. Polymer Laboratories, MKII) bei einer Heizrate von 3 K/Minute verwendet. Die konditionierten Proben werden mit einer statischen Vorkraft von 0,1 und 0,5 N vorbelastet. Tabelle 3 gibt Auskunft über die erhaltenen Meßwerte.

5

Tabelle 3:

	Formstoff mit IPT	Formstoff ohne IPT	Vergleichsversuch
SY308/PPSS-An- teil	50	50	0
$\tan\delta(\max)$ [°C]	193,6	171,6	234,5
$\tan\delta$ am T_α	0,6413	0,8559	0,8734
$T(\beta)$ [°C]	- 51	- 49	< -60
$\alpha_{\text{kor}} (-50^\circ\text{C}$ bis $50^\circ\text{C})$ [ppm ⁻¹]	88	86	69
E' (20°C) [N/mm ²]	2.460	2.310	2.380
E' (100°C) [N/mm ²]	1.800	1.710	2.055
$\Delta E'$ (20°C bis 100°C) [N/mm ²]	660	600	325
$\Delta E' \cdot \alpha \Delta T$ (20°C bis 100°C) [N/mm ²]	4,6	4,1	1,8

Die Glasübergangstemperaturen von über 170°C und die E-Moduli mit Werten über 2100 N/mm² bei Raumtemperatur bewegen sich in allen Fällen trotz des hohen Siloxangehaltes von 50 Prozent auf hohem Niveau. Neben den Alpha- und Beta-Übergängen des Epoxidnetzwerkes können im Temperaturbereich von - 100 bis 250°C keine weiteren Relaxationen eindeutig aufgelöst werden. Das deutet darauf hin, daß sämtliche Komponenten reaktiv in das Netzwerk des Formstoffes eingebunden sind und dieser so-

10

15

mit homogen vorliegt. Die Härte der Formstoffe liegt über Shore A 80.

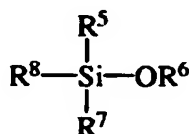
- Die Ausdehnungskoeffizienten der erfindungsgemäßen Formstoffe bewegen sich um 90 ppm K^{-1} und sind damit ca. 20 ppm K^{-1} höher als der im Vergleichsversuch erzeugte Formstoff auf der Basis von CY 179. Der gesamte, durch Temperaturänderungen ΔT bedingte thermomechanische Streß berechnet sich aus dem Produkt $\Delta E' \alpha \Delta T$ (wobei $\Delta E'$ für die Abnahme der E-Moduli zwischen 20 und 100°C steht, α der thermische lineare Ausdehnungskoeffizient und ΔT das gemessene Temperaturintervall ist). Aufgrund der ausgeprägten T-Abhängigkeit des E-Moduls der erfindungsgemäßen Formstoffe überwiegt bei Temperaturerhöhung bereits im glasharten Bereich die E-Modulabnahme den höheren Ausdehnungskoeffizienten. Beispielsweise nehmen im Temperaturbereich weit unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g zwischen 20°C und 100°C die thermomechanischen Spannungen um bis zu $4,6 \text{ N/mm}^2$ ab. Im Formstoff des Vergleichsversuchs werden lediglich $1,8 \text{ N/mm}^2$ errechnet. Bei der Bauteileherstellung im SMT-Verfahren, wo kurzzeitig Temperaturen bis zu 260°C auftreten, werden damit die mechanischen Spannungen durch die Diskontinuitäten der physikalischen Eigenschaften am TG deutlich reduziert.
- Die Temperaturabhängigkeit des dynamischen E-Moduls und des Tangens δ eines erfindungsgemäßen Formstoffes im Vergleich zum entsprechend siloxanfreien Vergleichsversuch wird außerdem anhand der gemessenen Kurven und der Figur verdeutlicht.
- Die Hydrolysebeständigkeit der Formstoffe wird unter anderem anhand der Wasseraufnahme über sieben Tage bei 23°C bestimmt. Der erfindungsgemäße Formstoff zeigt eine Wasseraufnahme von $0,80 \%$, während der entsprechende siloxanfreie Formstoff eine Wasseraufnahme von $1,30 \%$ besitzt. Dies weist auf eine hohe Hydrolysebeständigkeit hin, die neben der thermischen und thermisch oxidativen Beständigkeit zu einer hohen Witterungsbeständigkeit führt. Die erfindungsgemäßen

Formstoffe zeigen bei einer 160°C Temperaturlagerung innerhalb von 3 d lediglich geringfügig höhere Masseverluste als die Referenzformstoffe auf 179-Basis. Auch eine hohe UV-Beständigkeit ist gegeben, weil durch den Siloxaneinbau die Vergilbungstendenz der Formstoffe vermindert werden kann.

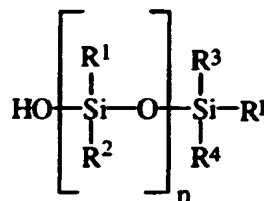
Gegenüber dem Vergleichsversuch zeigt sich außerdem, daß die Aushärtung bei einer niedrigeren Temperatur beginnt und daß bei gleichen Härtingsbedingungen eine vollständige Aushärtung beim erfindungsgemäßen Formstoff erzielt wird. Der siloxanfreie Formstoff zeigt dagegen bei einer Härtung bis maximal 170°C eine nur unvollständige Aushärtung. Somit besitzen die erfindungsgemäßen gebrauchsfertigen Formulierungen zwar eine leicht verminderte Lagerbeständigkeit, jedoch eine erhöhte Reaktivität und lassen sich bei moderaten Temperaturen vollständig aushärten. Im Glasübergangsbereich zeigen die erfindungsgemäßen Formstoffe stark reduzierte thermomechanische Eigenschaftsänderungen bei vermindertem thermischem Streß. Daher sind die erfindungsgemäßen Reaktionsharze insbesondere zur Abdeckung und Umhüllung streßempfindlicher Teile geeignet. Vorteilhaft werden sie zur Umhüllung und Abdeckung elektrischer und elektronischer Bauelemente verwendet.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer siloxangruppenhaltigen
Epoxidharzkomponente durch Umsetzung in Substanz oder Lösung
5 eines Epoxyalkoxysilans der allgemeinen Struktur 1 mit einem
hydroxygruppenhaltigen Silsesquioxan und einem Silanol der
allgemeinen Struktur 2 unter Abspaltung von ROH,



1



2

wobei

R1 bis R4 unabhängig voneinander für einen Alkylrest mit 1
bis 6 C-Atomen, einen Arylrest oder eine Hydroxygruppe
15 stehen,

R5 ein Glycidylalkoxyalkyl, Epoxyalkyl oder ein Epoxycycloalkyl-
rest ist,

R6 für einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen steht,

R7 und R8 unabhängig voneinander für R6, OR6 oder einen Aryl-
20 rest stehen, und

n eine ganze Zahl ist mit $1 \leq n \leq 12$ ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1,

bei dem die Umsetzung unter Anwesenheit eines neutralen Kon-
25 densationskatalysators vorzugsweise zwischen pH 5 bis 8 durch-
geführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,

bei dem die Umsetzung bei einer Temperatur von 80 bis 150 °C
30 durchgeführt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,

bei dem die Umsetzung (Kondensation) so durchgeführt wird, daß pro kondensierbarer OR Gruppierung insgesamt zumindest eine OH-Gruppe an Silanol **2** und Silsesquioxan zur Verfügung steht.

5

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem ein cluster-oder polyederförmiges Silsesquioxan mit kondensierbaren Silanolgruppen eingesetzt wird.

10

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei dem ein Silsesquioxan eingesetzt wird, das 1 bis 8 Gewichtsprozent OH Gruppen aufweist.

15

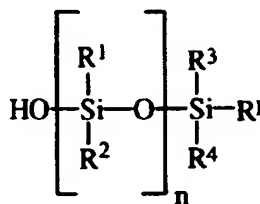
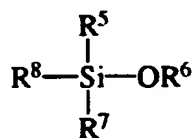
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, bei dem flüchtige Produkte während der Umsetzung im Inertgasstrom verblasen werden.

20

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 7, bei dem ein Kondensationskatalysator mit Zinn oder Titan als Zentralatom eingesetzt wird.

25

9. Epoxidharz, umfassend
— ein cycloaliphatisches Epoxid und
— das Kondensationsprodukt aus einem Epoxyalkoxysilan der allgemeinen Struktur **1** mit einem hydroxygruppenhaltigen Silsesquioxan und einem Silanol der allgemeinen Struktur **2** unter Abspaltung von ROH,



30

1**2**

wobei

15

R1 bis R4 unabhängig voneinander für einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen, einen Arylrest oder eine Hydroxygruppe stehen,

5 R5 ein Glycidylalkyl, Epoxyalkyl oder ein Epoxycycloalkylrest ist,

R6 für einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen steht,

R7 und R8 unabhängig voneinander für R6, OR6 oder einen Arylrest stehen, und

n eine ganze Zahl ist mit $1 \leq n \leq 12$ ist.

10

10. Epoxidharz nach Anspruch 9,

bei dem das Mischungsverhältnis von cycloaliphatischem Epoxid und Kondensationsprodukt zwischen 1:1 und 5:1 beträgt.

15

11. Epoxidharz nach Anspruch 9 oder 10,

in dem weitere für Epoxidharze gängige Zusätze enthalten sind, die ausgewählt sind aus Reaktionsbeschleuniger, Reaktivverdünner, Füllstoff, Verlaufshilfsmittel, Haftvermittler, Thixotropierungsmittel, Farbstoff und Pigmente.

20

12. Verwendung des Produktes aus dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8

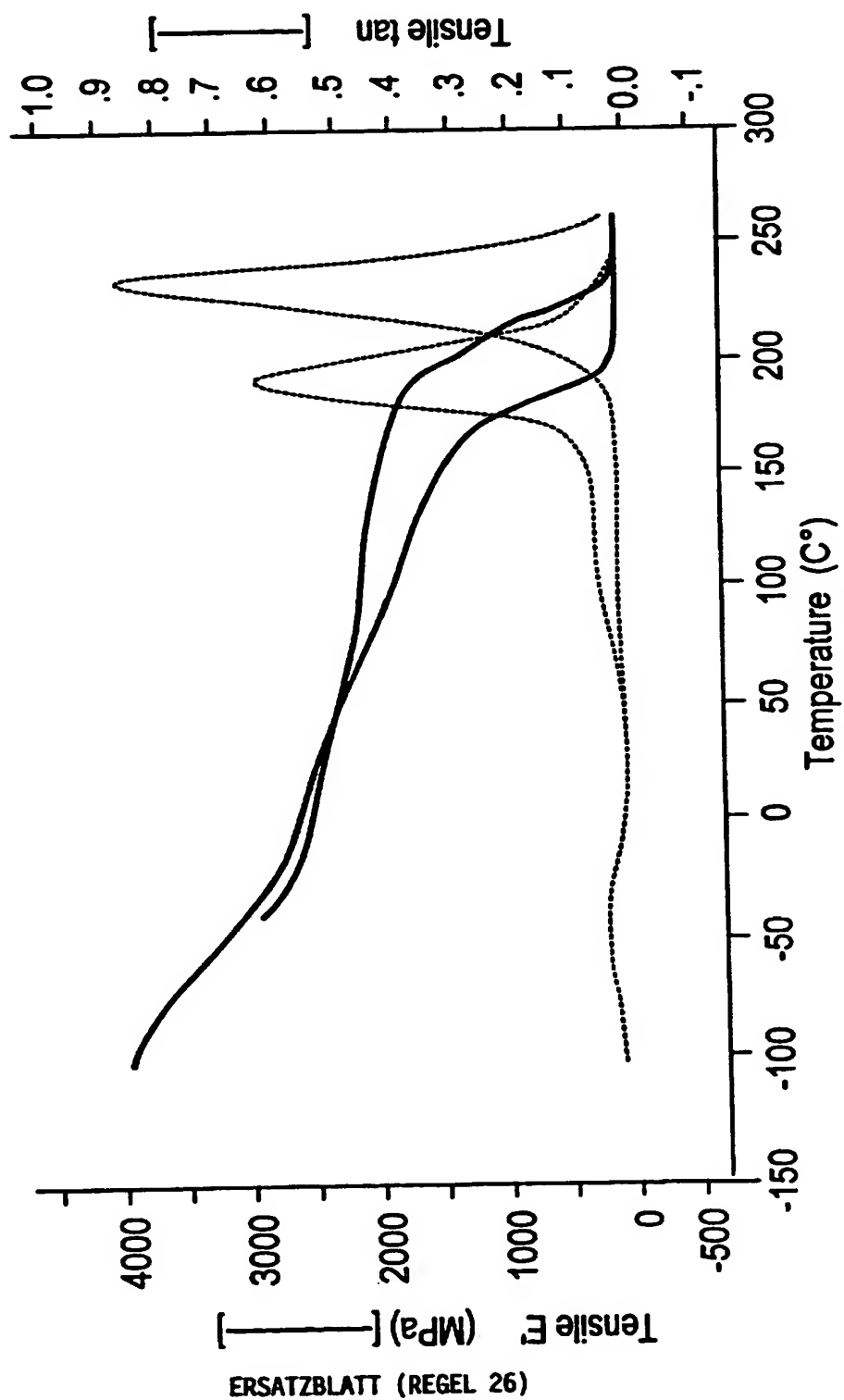
als Harzkomponente zur Abmischung mit gängigen Epoxidharzen.

25

13. Verwendung eines Epoxidharzes nach einem der Ansprüche 9 bis 11

in einem Reaktionsharz mit anhydridischer, saurer oder kationischer Härtung zur Abdeckung oder Umhüllung elektrischer und elektronischer Bauelemente.

1/1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. onal Application No
PCT/DE 96/00152

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08G59/30 C08G77/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US,A,5 232 611 (H. OHASHI, E.A.) 3 August 1993 see claims; example 2 ---	1
A	DIE ANGEWANDTE MAKROMOLEKULARE CHEMIE, no. 218, 1994, pages 111-126, XP002002480 E.WIPFELDER, E.A.: "Epoxyxiloxane resins by the condensation of 3-glycidylxypro- pyltrimethoxysilane with diphenylsilane- diol" ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 10, no. 314 (C-380), 24 October 1986 & JP,A,61 123654 (FUJITSU LTD), 24 October 1986, --- -/--	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 May 1996

Date of mailing of the international search report

05. 06. 96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2220 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Deraedt, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE 96/00152

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 590 954 (DOW CORNING) 6 April 1994 see claims -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/DE 96/00152

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-5232611	03-08-93	JP-A- 3152275 JP-B- 7023585 KR-B- 9503850	28-06-91 15-03-95 20-04-95
EP-A-590954	06-04-94	US-A- 5280098 JP-A- 6200032	18-01-94 19-07-94

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE 96/00152

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08G59/30 C08G77/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US,A,5 232 611 (H. OHASHI, E.A.) 3.August 1993 siehe Ansprüche; Beispiel 2 ---	1
A	DIE ANGEWANDTE MAKROMOLEKULARE CHEMIE, Nr. 218, 1994, Seiten 111-126, XP002002480 E.WIPFELDER, E.A.: "Epoxysiloxane resins by the condensation of 3-glycidylxypropyltrimethoxysilane with diphenylsilane- diol" ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 10, no. 314 (C-380), 24.Oktober 1986 & JP,A,61 123654 (FUJITSU LTD), 24.Oktober 1986, ---	1
	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 - "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 - "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 - "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 - "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
 - "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
 - "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
 - "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
 - "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abchlusses der internationalen Recherche

8.Mai 1996

Abenddatum des internationalen Recherchenberichts

05. 06. 96

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Deraedt, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE 96/00152

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 590 954 (DOW CORNING) 6.April 1994 siehe Ansprüche -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 96/00152

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-5232611	03-08-93	JP-A- 3152275	28-06-91
		JP-B- 7023585	15-03-95
		KR-B- 9503850	20-04-95

EP-A-590954	06-04-94	US-A- 5280098	18-01-94
		JP-A- 6200032	19-07-94
